Revue de Chimie minérale,
t. 6, 1969, p. 853.

Étude spectroscopique infrarouge de composés d'addition de la pyridine avec quelques oxychlorures ou trioxydes (*)

par

M. CAMELOT

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, 25-Besançon.
Professeur : J. Bernard.

INTRODUCTION

En vue de leur utilisation comme intermédiaires dans la préparation de trioxohalogénométallates, nous avons recherché systématiquement les possibilités d'obtention des composés d'addition de la pyridine et des trioxydes des éléments du sixième groupe secondaire et du trioxyde d'uranium. Cette première partie de notre étude nous a amené, à la suite des travaux de Baumgarten [1] d'une part, et de Sisler et ses collaborateurs d'autre part [2], à préparer un certain nombre de composés d'addition de la pyridine, non seulement avec les trioxydes, mais également avec divers oxychlorures de ces éléments.

Le premier de ces deux auteurs avait isolé le composé du trioxyde de soufre SO_3, C_5H_5N soit directement à partir du trioxyde de soufre ou de l'acide chlorosulfurique SO_3, HCl soit par l'intermédiaire de composés d'addition du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2, C_5H_5N et SO_2Cl_2, 2 C_5H_5N auxquels on fait subir une hydrolyse ménagée; le second auteur a préparé

(*) Extrait d'un mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Besançon, le 4 mai 1968, en vue de l'obtention du grade de docteur ès Sciences Physiques.

GAUTHIER-VILLARS, PARIS.

1968

le composé d'addition du trioxyde de chrome CrO_3, 2 C_5H_5N, par action directe du trioxyde sur la base.

Les composés que nous avons isolés peuvent être classés en trois grandes familles :

1° Les dérivés des trioxydes : CrO_3, C_5H_5N; MoO_3, C_5H_5N et UO_3, C_5H_5N.

2° Les dérivés des dioxydichlorures : CrO_2Cl_2, C_5H_5N; CrO_2Cl_2, 2 C_5H_5N; MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N et UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N.

A cette famille, pour des commodités de présentation, nous rattachons le composé $U_2O_5Cl_2$, 3 C_5H_5N qui dérive tout au moins formellement, du chlorure de diuranyle $U_2O_5Cl_2$ [3].

3° La troisième famille comprend une série de composés obtenus soit par hydrolyse ménagée des dérivés de la seconde famille, soit directement à partir des « chlorhydrines » de formule globale MO_3, nHCl; il s'agit de $C_5H_5NHCrO_3Cl$; MoO_3, 2 HCl, 2 C_5H_5N; MoO_3, 2 HCl, 4 C_5H_5N et UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O.

Il est remarquable que dans cette liste ne figure aucun composé du tungstène. En fait, nous avons constaté que le trioxyde WO_3 est sans action sur la pyridine tout au moins jusqu'à 300° C, tandis que le dioxydichlorure WO_2Cl_2 oxyde cette base en donnant un mélange dans lequel le degré d'oxydation moyen de l'élément tungstène est 5,5. Ce mélange contient, en outre, du chlorure de N-(4-pyridyl) pyridinium; (C_5H_5N-C_5H_4N)Cl comme produit d'oxydation de l'amine.

L'obtention et la mise en évidence des composés répertoriés ci-dessus ainsi que les réactions de filiation entre eux ont fait l'objet de précédentes publications [4].

Nous nous proposons d'exposer ici les résultats d'une étude spectrographique infrarouge, entreprise à leur sujet.

Nous avons limité cette étude au domaine spectral compris entre 400 et 4 000 cm^{-1}. Nous nous sommes attaché principalement à obtenir quelques renseignements concernant la structure des composés, par comparaison systématique des spectres du plus grand nombre possible de substances.

Nous exposerons nos résultats en deux temps : dans une première partie, nous porterons notre attention sur le spectre de la pyridine et sur les modifications qu'il subit dans les différents composés ; dans la deuxième partie nous examinerons, dans les spectres, les bandes plus directement attribuables à des vibrations de la partie inorganique des substances.

UNIV. LEIDEN BIBL.

PREMIÈRE PARTIE

I. SPECTRE DE LA PYRIDINE SOUS SES DIVERSES FORMES : HISTORIQUE ET ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE

A cause de la valeur élevée de son moment dipolaire (2,11 D) la pyridine peut participer à des liaisons de faible énergie du type liaisons de Van der Waals ou du type liaisons hydrogène dans le cas d'ensembles moléculaires comportant, par exemple, des groupements hydroxyles. Elle peut s'unir aussi aux acides de Brønsted, c'est-à-dire capter un proton et former un sel de pyridinium. Elle peut, également, se comporter comme une base de Lewis en formant une liaison σ, dans le plan de la molécule, entre son atome d'azote comme donneur et un élément électroaccepteur M : c'est là l'origine de très nombreux composés de coordination.

Certains auteurs supposent que la liaison N $\rightarrow$ M possède, dans certains cas, le caractère de double liaison [5]; ils envisagent la formation d'une liaison π dans laquelle la pyridine jouerait le rôle d'accepteur (acidité π). Cette liaison résulterait de l'accroissement de la densité électronique sur l'atome d'un élément de transition, conséquence de la réalisation de la liaison σ. L'atome M, en retour, deviendrait donneur (back-bonding), par combinaison d'une orbitale occupée $d\pi$ et de l'orbitale π^* antiliante, de plus basse énergie, du cycle pyridinique. L'acidité π de molécules apparentées comme l'ortho-phénantroline et le 2,2'-bipyridyle a déjà été mise en évidence [6]. Elle intervient avec les éléments de transition dans des états de valence faible ou nulle, c'est-à-dire possédant initialement une forte densité électronique.

On pourrait encore envisager, comme type de combinaisons de la pyridine, des complexes analogues à ceux que forment les hydrocarbures aromatiques: composés du type métallocène. La liaison proviendrait de l'interaction des orbitales π délocalisées du cycle pyridinique avec les orbitales vacantes d'un atome accepteur. Mais la basicité, au sens de Lewis, du doublet libre de l'azote est bien supérieure à celle des électrons π du cycle; l'éventualité de tels composés a été repoussée [7].

Le spectre de vibration de la pyridine, dans chacun de ces différents types de combinaisons, présente certaines caractéristiques qu'il est commode de définir par comparaison avec le spectre de la base pure.

1. Spectre de vibration de la pyridine pure.

Le spectre de la pyridine a été étudié de façon approfondie et les attributions des bandes, à quelques rares exceptions près, ne posent pratiquement plus de problèmes.

La molécule, à l'état libre, est plane; elle possède un axe de rotation d'ordre deux passant par l'atome d'azote et par le carbone en position 4 : elle appartient au groupe de symétrie C_{2v}. Constituée de onze atomes, elle possède vingt-sept modes de vibration fondamentaux, répartis en quatre classes : A_1, A_2, B_1 et B_2 : pour les indexer nous avons retenu le système qui consiste à reprendre la numérotation de 1 à 20 des vibrations du benzène [8] en employant, le cas échéant, les indices *a* et *b* dans le cas de vibrations dégénérées du benzène qui deviennent distinctes dans la pyridine de symétrie inférieure (En annexe, nous avons reproduit, à titre indicatif, le schéma approximatif des vibrations normales).

L'étude du spectre de la *pyridine vapeur* a été faite par Turkevich et Stevenson [9] et Kline et Turkevich [10] ont tenté l'attribution des bandes observées aux divers modes de vibration (tableau I, colonne 3). Leurs attributions ont été modifiées et complétées par McCullough [11] puis par Wilmshurst et Bernstein [12] à partir du spectre des pyridines deutériées : pyridine-4-*d*, pyridine-2,6-d_2 et pyridine-3,5-d_2 (tableau I). Long et coll. [13], par une analyse en coordonnées normales, ont confirmé les résultats de Wilmshurst et Bernstein. Récemment, Cunliffe-Jones [14] a repris certaines conclusions, la controverse portant principalement sur les modes ν_{11} et ν_4.

Corrsin et coll. [15] ont étudié le spectre de la *pyridine liquide* : il n'y a pas de différences importantes entre les résultats de ces auteurs et les nôtres. Signalons, cependant, que nous avons observé deux pics faibles à 2 932 et 3 150 cm^{-1} respectivement, que ces auteurs ne signalent pas.

Le spectre de la *pyridine solide* a été étudié récemment [16] : la multiplicité des bandes est en accord avec l'existence de deux variétés cristallines.

2. Spectre de la pyridine liée par pont hydrogène.

La pyridine liée par pont hydrogène présente un spectre I. R. peu différent de celui de la base libre.

Fratiello et Luongo [17] d'une part, et Sidorov [18] d'autre part, ont étudié les associations eau-pyridine. Ils ont observé un déplacement des bandes vers les basses longueurs d'onde. Le déplacement le plus important porte sur la bande 8 *a* : de 1 580 cm^{-1}, dans la pyridine libre, jusqu'à environ

TABLEAU I

Classes	Notations W. [8]	Attributions K. T. [10]	C. F. L. [15]	Mc C. [11]	W. B. [12]
A_1	1		992 cm^{-1}	992 cm^{-1}	992 cm^{-1}
	2	3 054 cm^{-1}	3 054	3 055	3 054
	6 *a*		605	720	605
	8 *a*		1 580	1 583	1 583
	9 *a*	1 139	1 218	1 218	1 218
	12	1 028	1 029	1 030	1 030
	13	3 054	3 054	3 055	3 054
	18 *a*	884	1 068	1 068	1 068
	19 *a*		1 482	1 483	1 482
	20 *a*	3 075	3 036	3 035	3 036
B_1	3	1 210	1 217	1 200	1 218
	6 *b*		652	653	652
	7 *b*	3 054	305	3 055	3 036
	8 *b*		1 572	1 571	1 572
	14		1 575	1 377	1 375
	15	1 139	1 148	1 146	1 148
	18 *b*	1 037	1 068	1 085	1 085
	19 *b*		1 439	1 440	1 439
	20 *b*	3 075	3 083	3 080	3 083
A_2	10 *a*	747	886	885	886
	16 *a*	374	374	374	374
	17 *a*	1 061	981	1 030	981
$*B_2$	4		675	675	749
	5	941	942	981	942
	10 *b*	710	749	940	886
	11	669	703	605	700
	16 *b*		405	405	405

1 592 cm^{-1}. Chiorboli [19], qui a étudié également les associations avec le phénol ou l'acide acétique, constate que le déplacement des bandes a toujours lieu dans le même sens mais que son amplitude augmente avec le caractère acide de la molécule associée.

A cause du faible déplacement et comme il n'existe pas d'étude systématique de ce type d'associations, il semble plus profitable d'examiner, dans ce cas, la position des bandes ν-OH des groupements hydroxyles participant aux liaisons [20].

3. Spectre de la pyridine coordonnée.

Le spectre infrarouge de la pyridine dans les composés de coordination a été examiné de façon approfondie par Gill et coll. dans le domaine de 400 à 2 000 cm^{-1} [5]. Les caractéristiques du spectre de la pyridine liquide se retrouvent assez bien dans les composés de coordination; toutefois, certaines modifications importantes se reproduisent dans tous les cas. Cela permet d'identifier la pyridine coordonnée qui se distingue essentiellement de la base libre par la présence d'une bande faible entre 1 235 et 1 250 cm^{-1} et par le déplacement des bandes 8 *a*, 6 *a* et 16 *b* de 1 581, 604 et 403 cm^{-1} jusqu'à 1 600, 625 et 420 cm^{-1}, respectivement.

Une étude similaire a été faite par Herbelin et coll. [21], à propos de divers pyridinechloroplatinates, dans le domaine 100-4 000 cm^{-1}. Ils signalent, en plus des différences précédentes, un déplacement, au delà de 3 100 cm^{-1}, de la bande à 3 083 cm^{-1} (20 *b*).

4. Spectre des sels de pyridinium.

Dans le cation pyridinium, la liaison N-H est une liaison σ pure; elle n'est pas fondamentalement différente de la liaison σ de coordinance et on doit s'attendre à retrouver, dans les spectres I. R. des sels de pyridinium, certaines analogies avec ceux des composés de coordination. Néanmoins, l'existence du cation pyridinium entraîne l'apparition de nouveaux modes de vibration qui lui sont propres.

Le cation pyridinium appartient au groupe C_{2v}; composé de douze atomes, il présente trente modes de vibration normaux répartis dans les quatre classes du groupe : onze dans la classe A_1, trois dans la classe A_2, dix dans la classe B_1 et six dans la classe B_2. Le problème des attributions des bandes est plus complexe que dans le cas de la pyridine pure, en effet : la position des bandes dépend, dans une large mesure, de la nature de l'anion.

Cook [22] a indexé le spectre de dix sels de pyridinium par confrontation avec les spectres de la pyridine libre et des sels de l'ion deutérié, $C_5H_5ND^+$. Il a constaté que l'intensité et la position de la plupart des pics sont fortement modifiées par rapport à celles de la base pure, et que leur position et leur nombre varient notablement d'un sel à un autre, même dans la série des halogénures.

Gill et coll. [5] comme dans le cas de la pyridine coordonnée, ont comparé le spectre des sels de pyridinium à celui de la base libre et constatent la

présence de bandes intenses entre 3 200 et 2 800 cm^{-1} et à 1 640, 1 530, 1 327 et 1 250 cm^{-1} dans le spectre des ions pyridinium; la pyridine libre ne possède pas de bandes fortes à ces fréquences.

5. Étude expérimentale complémentaire.

D'après les quelques conclusions précédentes, il paraît possible de différencier par spectrographie infrarouge, les composés de coordination des sels de pyridinium; néanmoins, afin de disposer d'une gamme plus étendue d'éléments d'identification, nous avons entrepris une recherche similaire sur des composés entrant directement dans le cadre de notre étude et dont la nature était connue sans ambiguïté : le chlorure, le sulfate et l'hydrogénosulfate de pyridinium dont les anions ont des bandes d'absorption bien connues et les composés d'addition SO_3, C_5H_5N et MoO_3, C_5H_5N.

Sur le tableau II, nous avons fait apparaître les différences entre la pyridine libre, la pyridine coordonnée et le cation pyridinium. Il met en évidence les bandes d'absorption caractéristiques de chaque type d'associations. Si l'on ne retient que les caractères principaux, on distingue des deux autres formes :

— le cation pyridinium : par la présence d'une bande forte vers 1 530 cm^{-1},

TABLEAU II

Pyridine liquide (cm^{-1})	Pyridine coordonnée * (cm^{-1})	Cation Pyridinium * (cm^{-1})
403 F	425 f (ou m)	403 m
604 F	630 f à F	605 m
677 m	677 f	680 TF (ou F)
705 TF	700 TF	(absente)
991 F	1 010 (f à F)	1 096 m
1 218 m	1 205 m	(absente)
(absente)	1 240 m (ou F)	1 250 m
(absente)	(absente)	1 237 m (ou f)
1 438 TF	1 450 TF	(absente)
(absente)	1 532 f	1 530 TF
1 575 m	1 573 f	(absente)
1 581 F	(absente)	(absente)
1 633 f	1 635 f (ou m)	1 640 F (ou m)
3 083 F	3 100 F	massifs au-delà de 2 800 cm^{-1}

TF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible ;
* : valeurs moyennes

et par l'absence totale de bandes au voisinage immédiat de 700 cm^{-1}, de 1 445 cm^{-1} et dans l'intervalle 1 550-1 600 cm^{-1};

— la pyridine coordonnée : par la présence d'une bande très forte vers 1 450 cm^{-1} et la présence d'une seule bande faible entre 1 550 et 1 600 cm^{-1};

— la pyridine libre (ou faiblement liée) par la présence de deux pics très forts à 1 438 cm^{-1} et à 1 581 cm^{-1}.

Notons qu'il est possible d'identifier la présence de plusieurs formes simultanées de pyridine dans une même substance comme nous le verrons par la suite.

II. ÉTUDES DE QUELQUES COMPOSÉS DE LA PYRIDINE

Nous avons appliqué les résultats des paragraphes précédents à l'étude des spectres des composés de la pyridine appartenant à chacune des trois familles mentionnées plus haut.

Les composés d'addition des trioxydes : CrO_3, 2 C_5H_5N; CrO_3, C_5H_5N; MoO_3, C_5H_5N et UO_3, C_5H_5N possèdent toutes les bandes caractéristiques des composés de coordination de la pyridine. Il en est de même des composés de la deuxième famille : MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N : UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N et $U_2O_5Cl_2$, 3 C_5H_5N (tableau III et IV et fig. 1 et 2) (nous n'avons pas pu enregistrer les spectres des dérivés du chlorure de chromyle, beaucoup trop instables dans les conditions ordinaires). Il faut remarquer cependant que le composé CrO_3, 2 C_5H_5N présente une bande moyenne à 1 540 cm^{-1}.

TABLEAU III

SO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	CrO_3, 2 C_5H_5N (cm^{-1})	CrO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	MoO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	UO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	Attributions
			410 m	418 TF	16*a*
			416 m		
456 tf (***)	445 tf	451 f	441 m	445 TF	16*b*
			445 tf	468 F	Mo_3 (*)
	530 f, l	530 f, l		525 F, l	Mo_3
560 TF				550 F	M-N
(**) 593 F, l			630 TF		SO_3 et Mo-N
600 F			648 TF		MO_3
				580 F	U-N
	607 m	604 m		632 m	6*a*
642 tf	638 m	638 tf		645 m	6*b*
675 TF	679 F	672 F		654 m	4
680 TF	696 m		700 TF	695 TF	11
687 TF	746 F, l	730 F, l	730 TF, l		MO_3

TABLEAU III *(suite)*

SO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	CrO_3, 2 C_5H_5N (cm^{-1})	CrO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	MoO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	UO_3, C_5H_5N (cm^{-1})	Attributions
722 tf					
748 tf	762 F		755 TF	760 m	10 *b*
	790 F	795 F, l			Cr-O-Cr
781 TF				780 tf	10 *a*
				820 f	
853 tf			835 m	835 f	16 *a* × 2
880 f	885 F, l	872 F			MO_3
	900 F	901 TF	887 f		
	940 F, l	940 TF, l		925 TF, l	MO_3
958 f			930 TF		5
			950 F		MO_3
1 018 F	1 015 f	1 005 tf	1 010 f	1 012 m	1
1 032 m		1 020 f			
1 044 F	1 045 f		1 040 F	1 043 m	12
1 063 F	1 053 f	1 055 f	1 062 m	1 065 f	18 *a*
1 073 TF	1 076 f			1 073 f	18 *b*
1 080 TF					MO_3
1 103 m			1 130 m		
1 158 m	1 165 f	1 163 f	1 152 tf	1 154 f	15
	1 195 tf				
1 210 m	1 210 f	1 200 f	1 216 m	1 220 f	3 et 9 *a*
	1 225 tf				
	1 247 f	1 250 m	1 235 f	1 235 tf	9 *b*
1 270 F					
1 280 F, l	1 330 f, l	1 325 f, l			MO_3
1 308 F, l					
	1 358 f		1 385 f	1 400 tf	14
1 465 TF	1 452 m		1 442 TF	1 445 F	19 *b*
	1 484 F	1 479 TF	1 485 m	1 490 f	19 *a*
1 540 tf	1 540 m	1 538 F	1 540 tf	1 540 f, l	
1 578 f			1 573 m	1 572 tf	8 *b*
1 618 m	1 605 m	1 607 F	1 605 F	1 608 F	8 *a*
	1 614 m				
1 640 tf	1 636 f	1 635 m	1 645 f	1 642 f	1 + 6 *a*
1 950 tf			absorption		
3 060 m	massif	3 145 f	continue	3 070 f	
3 080 m	non résolu	3 210 f	supérieure à	3 110 f	
3 100 m	2 800-3 150	3 510 f	50 % au-delà		
3 120 m	3 230	3 590 f	de 2 000 cm^{-1}		

(*) Les bandes notées MO_3 sont attribuées à des vibrations de la partie inorganique des composés.

(**) La réunion par une accolade de deux fréquences signifie que l'une des bandes apparaît comme un épaulement de l'autre.

(***) Les abréviations sont celles du tableau II, en outre, une bande dont la largeur est supérieure à 20 cm^{-1} est notée « l » (large).

TABLEAU IV

MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N (cm^{-1})	UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N (cm^{-1})	$U_2O_5Cl_2$, 3 C_5H_5N (cm^{-1})	Attributions (cm^{-1})
431 m	423 m	425 m	16 *b*
463 tf, l	473 m	472 F	
523 tf, l	495 m	495 F	
556 f, l			Mo-Cl (?)
609 m			
632 F	631 F	630 m	6 *a*
650 f	650 f	650 tf	6 *b*
660 m	679 f	677 f	4
691 TF	700 F	700 F	11
721 m			
745 m			Mo-O
757 F	757 m	760 m	10 *b*
	765 m		
869 F	865 f	877 f	
890 F	888 f		
905 TF, l			Mo-O
920 TF			
	927 TF	927 TF	U-O
940 TF			Mo-O
952 F	950 f	950 f	5
1 012 F	1 009 F	1 010 m	1
1 043 F	1 042 m	1 042 m	12
1 064 m	1 064 m	1 069 m	18 *b*
1 070 F	1 068 m	1 071 m	18 *a*

MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N (cm^{-1})	UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N (cm^{-1})	$U_2O_5Cl_2$, 3 C_5H_5N (cm^{-1})	Attributions (cm^{-1})
1 154 m	1 150 m	1 158 m	15
1 169 f, l			
1 198 f			
1 219 F	1 210 m	1 222 m	3 et 9 *a*
	1 216 m	1 227 m	
1 238 tf	1 225 tf	1 265 tf	9*b*
1 257 f	1 235 tf		
1 340 f			6*a*+10 *b*
1 361 m		1 360 f	14
1 445 TF	1 444 TF	1 445 TF	19 *b*
1 486 F	1 483 m	1 486 m	19 *a*
	1 488 m		
1 532 m	1 532 f		
1 541 m			
1 572 f	1 570 f	1 573 tf	8 *b*
1 605 F	1 602 F	1 603 F	8 *a*
1 636 m	1 642 m	1 637 m	
1 644 f	1 637 tf	1 640 f	1+6 *a*
absorption continue supérieure à 50 % à partir de 2 800 cm^{-1}	3 063 m	3 070 f	
		3 100 f	

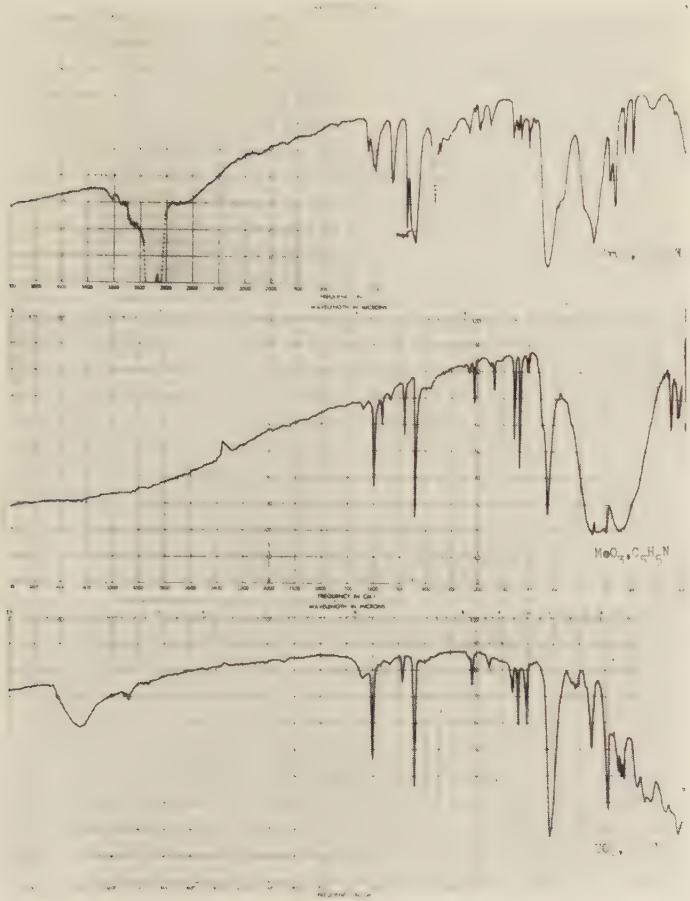


Fig. 1.

Cette bande est intense dans les sels de pyridinium, mais faible ou très faible dans les composés de coordination. On pourrait penser que cette bande est due à la présence dans les échantillons étudiés de sels de pyridinium résultant, par exemple, d'une hydrolyse partielle accidentelle. Mais le spectre présente par ailleurs toutes les caractéristiques des composés de coordination avec, en particulier, une bande faible à 1 636 cm^{-1}, celle-ci est forte dans les sels de pyridinium. Il est donc logique de considérer la bande de 1 540 cm^{-1} comme spécifique de CrO_3, 2 C_5H_5N. MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N possède deux bandes moyennes très voisines à 1 532 et à 1 541 cm^{-1}; mais l'allure de cet ensemble est bien différente de l'allure de la bande très fine, à 1 530 cm^{-1} des sels de pyridinium.

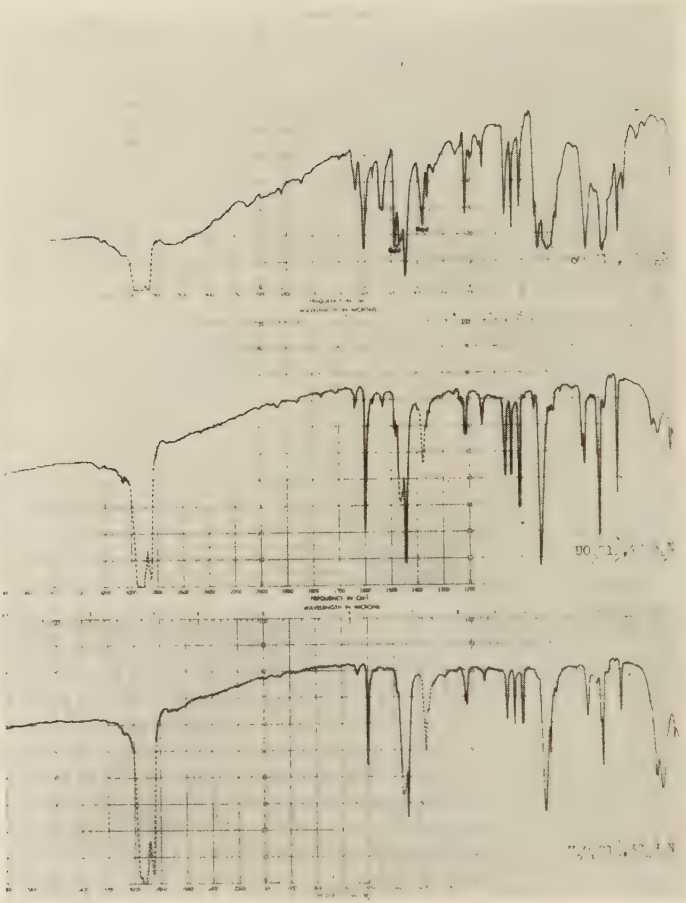


Fig. 2.

Quant aux composés de la troisième famille, ils possèdent toutes les bandes caractéristiques des sels de pyridinium : en particulier, ils présentent tous un pic intense et fin vers 1 530 cm^{-1} et un massif d'absorption au-delà de 2 700 cm^{-1}.

Le composé de formule $C_5H_5NHCrO_3Cl$, obtenu par hydrolyse ménagée de CrO_2Cl_2, 2 C_5H_5N est donc considéré à juste titre comme le trioxochlorochromate de pyridinium (tableau V, fig. 3).

De même MoO_3 2 HCl, 2 C_5H_5N, obtenu par hydrolyse de MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N est un sel de pyridinium; nous le considèrerons comme le trioxodichloromolybdate de pyridinium $(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$.

TABLEAU V

$(C_5H_5NH)\ CrO_3Cl$	$(C_5H_5NH)_2\ MoO_3Cl_2$	$(C_5H_5NH)\ HUO_3Cl_2$	Attributions
402 m	420 m	422 m	16 *a*
445 m, l			CrO_3Cl^-
	470 f	474 m	
	527 f	520 m	
	558 m, l	610 m, l	M-O
608 m			
617 tf	608 m		6 *a*
	620 m		Mo-O
635 tf	638 m	640 tf	6 *b*
	660 m		
676 m	683 F	675 F	11
	718 m		Mo-O
750 m	758 F	742 m	4
		753 m	
800 tf, l	802 tf, l		M-O
898 F	870 m	873 m	10 *a*
	880 m		Mo-O
	890 m		
937 F	915 F	914 TF	M-O et CrO_3Cl^-
953 F	948 F		10 *b*
	955 F		5
	1 000 f	998 m	1
1 018 f		1 010 m, l	
1 030 f	1 030 f	1 030 m	18 *a*
1 055 f	1 057 m	1 050 m	18 *b*

$(C_5H_5NH)\ CrO_3Cl$	$(C_5H_5NH)_2\ MoO_3Cl_2$	$(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$	Attributions
1 110 f	1 112 m		
	1 124 m, l	1 125 F, l	Mo-O
	1 153 m		
1 170 f	1 167 m	1 165 m	15
1 200 f	1 195 m	1 195 m	9 *a*
1 240 l	1 242 m	1 237 m	9 *b*
1 250 m	1 250 m		6*a* + 6*b*
1 333 f, l	1 335 m	1 323 f	3
	1 387 m	1 384 m	14
	1 427 tf	1 405 m	$\nu_{11} + \nu_4$
		1 417 m	
1 486 F	1 485 F	1 484 F	19 *a*
1 537 m	1 532 F	1 532 F	19 *b*
1 608 m	1 605 F	1 605 F	8 *b*
1 633 m	1 635 F	1 633 F	8 *a*
	1 945 f		
	2 050 f		
2 730 f	2 800 F, l	2 885 f	7 *a*
	2 960 F	2 915 f	
	3 030 F	2 960 m	
3 070 F	3 070 F	3 070 F	
		3 100 F	
3 130 F	3 140 m	3 130 F	
3 170 m		3 160 F	
3 230 m	3 220 f	3 225 F	
	3 440 f, l	3 435 m, l	

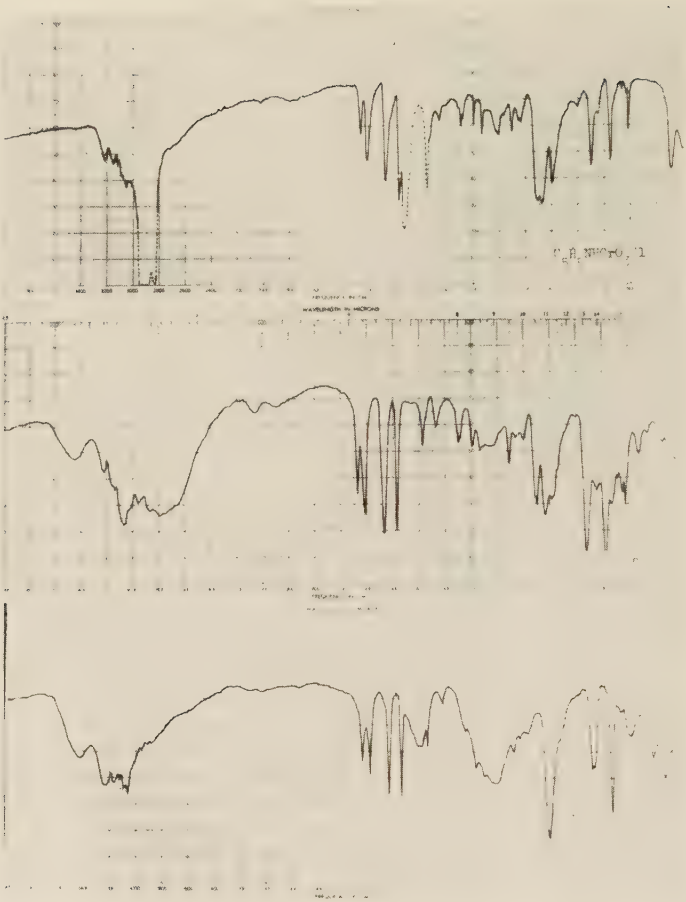


Fig. 3.

UO_2Cl_2, C_5H_5N, H_2O est obtenu soit à partir de UO_2Cl_2, H_2O soit à partir de UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N; il doit être considéré comme l'hydrogéno-trioxodichloro-uranate de pyridinium $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$.

Le cas du composé d'addition obtenu à partir de la chlorhydrine molybdique, MoO_3, 2 HCl, 4 C_5H_5N est particulier : son spectre ne présente qu'une seule différence importante avec celui du chloromolybdate. Il s'agit d'une bande supplémentaire à 1 448 cm^{-1} caractéristique de la pyridine coordonnée. Nous en déduisons la présence de deux types de molécules de pyridine et nous le considérons comme un chloromolybdate de pyridinium à deux molécules de pyridine : $(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$, 2 C_5H_5N.

Après avoir précisé la nature de ces composés, nous avons examiné les déplacements de certaines bandes et cherché à les relier aux caractéristiques des éléments associés à la pyridine. Nous avons regroupé, sur le tableau VI, les fréquences des bandes envisagées, dans le cas des composés de coordination.

L'examen de ce tableau et plus particulièrement de la partie relative aux composés MO_3, $n C_5H_5N$, suggère les remarques suivantes :

1) les bandes d'absorption du composé SO_3, C_5H_5N sont bien à part et correspondent, généralement, à des fréquences plus élevées, c'est-à-dire plus fortement déplacées par rapport aux bandes correspondantes de la pyridine pure;

2) la plupart des bandes des autres composés sont caractéristisées par une stabilité remarquable; en tout cas, aucune variation systématique due, par exemple, à l'influence du rayon de l'accepteur ou à son électronégativité n'a pu être décelée;

— considérons, par exemple, la bande 16 *b*, dont Gill et coll. [5] avaient noté le déplacement vers les hautes fréquences avec la croissance du rayon ionique de l'élément accepteur; nous constatons qu'elle reste très stable puisqu'elle se déplace seulement de 451 cm^{-1}, dans CrO_3, C_5H_5N, à 445 cm^{-1}, dans UO_3, C_5H_5N;

— la fréquence 1 dont Filiminov [23] a relié l'emplacement au pouvoir accepteur de la molécule associée à la pyridine, se situe entre 1 018 cm^{-1}, dans SO_3, C_5H_5N et 1 009 cm^{-1}, dans UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N. Par comparaison avec le tableau de valeurs relevées par l'auteur, on trouve que le pouvoir accepteur des dioxydichlorures et des trioxydes est compris entre celui de SO_2 (1 008 cm^{-1}) et celui de $AlCl_3$ (1 020 cm^{-1}) : remarquons qu'il n'y a aucune relation directe entre l'emplacement de cette bande et la stabilité thermique des composés qui va en augmentant de CrO_3, 2 C_5H_5N à UO_3, C_5H_5N dans la famille des composés MO_3, $n C_5H_5N$;

3) les bandes 16 *b* et 1 se déplacent respectivement de 445 et 1 015 cm^{-1} dans CrO_3, 2 C_5H_5N à 451 et 1 005 cm^{-1} dans CrO_3, C_5H_5N; sur l'ensemble des produits, le déplacement de ces bandes est du même ordre de grandeur : les caractéristiques de l'accepteur ne sont donc pas déterminantes pour l'emplacement des bandes;

4) un certain nombre de bandes sont dédoublées. C'est le cas de la bande 8 *a* et, à son sujet, il y a lieu de faire quelques remarques sur la manière dont nous l'avons indexée : dans la même zone du spectre se trouve la bande de combinaisons $\nu_1 + \nu_{6a}$. Or, dans le cas des produits contenant plus

TABLEAU VI

Bandes	MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N	UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N	$U_2O_5Cl_2$, 3 C_5H_5N	SO_3, C_5H_5N	CrO_3, 2 C_5H_5N	CrO_3, C_5H_5N	MoO_3, C_5H_5N	UO_3, C_5H_5N
16 *b*	431 m	423 m	425 m	456 tf	445 tf	451 tf	441 m	445 TF
6 *a*	632 F	631 F	630 m		607 m	604 m		632 m
1	1 012 F	1 009 F	1 010 m	1 018 F	1 015 f	1 005 tf	1 010 f	1 012 f
15	1 154 m	1 150 m	1 158 m	1 158 m	1 165 f	1 163 f	1 152 tf	1 154 tf
3 et 9 *a*	1 219 F	1 210 m	1 222 m	1 210 m	1 195 tf	1 200 f	1 216 m	1 220 f
		1 216 m	1 227 m		1 210 f			
9 *b*	1 238 tf	1 225 tf	1 265 tf		1 225 tf	1 250 m	1 235 tf	1 235 tf
	1 257 f	1 235 tf			1 247 tf			
8 *a*	1 605 F	1 602 F	1 603 F	1 618 F	1 605 m	1 607 F	1 605 F	1 608 F
	1 636 m	1 642 m	1 637 m		1 614 m			

d'une molécule de pyridine dans la formule, nous sommes généralement en présence de trois bandes entre 1 600 et 1 640 cm^{-1}. Nous avons attribué cela au dédoublement de la bande 8 *a*, dû à la présence de molécules de pyridine différemment liées.

Pour indexer ces trois bandes, nous avons fait la somme $\nu_1 + \nu_{6a}$ et, quand il y avait ambiguïté, nous avons considéré la bande la plus faible comme bande de combinaison.

Il en résulte que la composante la plus intense de la bande 8 *a* est très stable (1 605 $\pm$ 3 cm^{-1}); elle correspondrait, selon les remarques de Filiminov, aux molécules de pyridine plus faiblement liées. Par contre, la composante de plus faible intensité située du côté des plus hautes fréquences, est très mobile, elle correspondrait à des molécules plus fortement liées [23] Dans CrO_3, 2 C_5H_5N, la bande 8 *a* a deux composantes : 1 605 et 1 614 cm^{-1} alors qu'elle n'en a qu'une dans CrO_3, C_5H_5N à 1 605 cm^{-1}. Il en est d'ailleurs ainsi pour toutes les bandes dédoublées de CrO_3, 2 C_5H_5N.

Dans tous les spectres, nous avons observé une bande au voisinage de 1 240 cm^{-1}. Gill et coll. [5] avaient déjà relevé la présence de cette bande dans les spectres des composés de coordination, mais ils ne l'avaient pas indexée. Cook [22] l'a observée dans la plupart des sels de pyridinium et l'a attribuée au mode 9 *b*. Nous l'avons attribuée, dans les composés d'addition, à ce même mode qui correspond à une vibration d'angle de sommet N : dans la pyridine pure, il n'a aucune signification, par contre, dans le cation pyridinium, il correspond à la vibration d'angle : C-N-H.

Notre attribution revient donc à admettre que la liaison a lieu par l'intermédiaire du doublet libre de l'azote (liaison σ), donc à exclure la possibilité d'une liaison par l'intermédiaire des électrons π du cycle, liaison du type métallocène.

Relevons encore que, dans aucun spectre, on n'observe les fréquences caractéristiques de la pyridine pure; en particulier, il n'y a jamais de bande intense au voisinage immédiat de 1 580 cm^{-1}. On doit donc admettre qu'il n'y a jamais de liaison de faible énergie entre la pyridine et le substrat.

DEUXIÈME PARTIE

Dans cette seconde partie, nous considérerons les bandes d'absorption dues à des vibrations plus spécifiquement liées à la partie inorganique des composés, après étude préalable des spectres des produits de départ : tri-

oxydes, dioxydichlorures et chlorhydrines. Cette étude ne prétend pas être complète, elle vise seulement à dégager quelques éléments de comparaison pour l'étude ultérieure des composés de la pyridine.

I. SPECTRE DES PRODUITS DE DÉPART

1. Spectres des trioxydes.

Malgré que nous ayons enregistré le spectre des phases solides, il est utile de rappeler quelques données théoriques relatives aux molécules isolées.

On admet généralement pour celles-ci une configuration plane de symétrie D_{3h} à laquelle correspondent 4 vibrations fondamentales : la vibration totalement symétrique, notée ν_1 du type A'_1, inactive en infrarouge; la vibration ν_2 de déformation hors du plan (parapluie), du type A''_2; la vibration de valence antisymétrique ν_3; la vibration ν_4 de déformation d'angle dans le plan, doublement dégénérée et appartenant, comme la précédente, au mode E'.

Le spectre du trioxyde de soufre a fait l'objet de très nombreuses études, les auteurs cherchant essentiellement à déceler les contributions respectives des différentes formes, monomères et polymères. Une étude récente de Lovejoy et coll. [24] conduit aux attributions suivantes des fondamentaux :

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
1 069 cm^{-1}	652 cm^{-1}	1 330 cm^{-1}	532 cm^{-1}

Les recherches portant sur les autres trioxydes sont beaucoup moins nombreuses. Th. Dupuis [25] a indexé les bandes du spectre de trioxyde de chrome. Barraclough [26] a donné les fréquences d'absorption de MoO_3 que nous avons portées, à côté de nos propres observations, sur le tableau VII.

Pour notre part, nous avons enregistré les spectres de CrO_3, MoO_3, WO_3 et UO_3; le premier, en suspension dans le nujol, les trois autres en pastilles de KBr (tableau VII).

Le spectre du trioxyde de chrome ne présente aucune des bandes observées par Th. Dupuis; les maximums d'absorption sont très mal définis, aussi nous est-il impossible de tenter des attributions. Le cas de WO_3 est identique.

Pour ce qui est de MoO_3, on constate que, par combinaison des fréquences 428, 562 et 825 cm^{-1} correspondant à trois bandes d'absorption, on retrouve la totalité du spectre de la phase solide. Nous considérerons

TABLEAU VII

MoO_3 (Barraclough)	MoO_3 (Nos observations)	Attributions
270 fine (cm^{-1})		
295 F		
307 F		
371 m		
487 l	428 m (cm^{-1})	$\nu_4 \delta MoO_2$
590 F	562 F, l	ν_2 MoO_3 (déformation)
	614 F	307×2
	825 F	ν_3 Mo-O, ν_{as}
868 F	856 F, l	$\nu_4 \times 2 = 856$
992 F	993 F	$\nu_4 + \nu_2 = 990$
	1 120 m, l	$\nu_2 \times 2 - 1\,124$
	1 386 m	$\nu_2 + \nu_3 = 1\,391$

CrO_3	WO_3	UO_3
490 f (cm^{-1})	663 F (cm^{-1})	420 F (cm^{-1}) ν_4
723 TF, l	765 TF	500 F
890 TF	812 TF	770 m, l ν_2
970 TF	900 — 920 F	903 m ν_3
980 TF	1 010 f	
	1 038 f	

donc les vibrations correspondantes comme fondamentales. En respectant l'ordre habituel des fréquences et en reprenant les notations relatives à la molécule plane, nous attribuerons la bande à 562 cm^{-1} à une vibration de déformation ν_2, la bande à 825 cm^{-1} à une vibration de valence « antisymétrique » ν_3 et la bande à 428 cm^{-1} à une vibration d'angle ν_4.

(Le fait de reprendre les notations relatives aux vibrations de la molécule plane ne comporte aucune hypothèse sur la structure réelle de la phase solide et ne permet pas, par conséquent, de définir leur mode.)

Seule la bande forte à 614 cm^{-1} n'apparaît pas comme bande de combinaison des trois précédentes mais on peut remarquer que Barraclough a observé une bande forte à 307 cm^{-1} dont la bande à 614 cm^{-1} pourrait être le premier harmonique.

Le spectre de UO_3 est relatif à la phase amorphe. Toujours en respectant l'ordre des fréquences, nous proposons les attributions suivantes :

ν_3 903 cm^{-1} : U-O, antisymétrique,
ν_2 770 cm^{-1} : vibration de déformation,
ν_4 420 cm^{-1} : O-U-O, vibration d'angle.

2. Spectres des dioxydichlorures.

La littérature comporte des études complètes des spectres du chlorure de sulfuryle et du chlorure de chromyle [27] [28] [29].

Le spectre du dioxydichlorure de molybdène a été enregistré par Barraclough [26] entre 200 et 4 000 cm^{-1}. Nos observations coïncident assez bien avec celles de cet auteur (tableau VIII), c'est pourquoi nous avons tenu compte de ses résultats, entre 200 et 400 cm^{-1}, pour indexer les bandes. Nos attributions sont faites sur la base d'une molécule MoO_2Cl_2 de symétrie C_{2v} et respectent l'ordre des fréquences d'absorption de SO_2Cl_2 calculées par Hunt et Wilson [28].

Si on adopte ce procédé d'attribution, on observe que la fréquence de chaque vibration de MoO_2Cl_2 est inférieure à la fréquence correspondante

Tableau VIII

MoO_3, 2 HCl	MoO_2Cl_2 (Barraclough)	MoO_2Cl_2 (Nos observations)	Attributions (MoO_2Cl_2)	Descriptions (MoO_2Cl_2)
	284 m (cm^{-1})		ν_9 (B_2)	γ MoO_2, ρ $MoCl_2$
	344 m		ν_4 (A_1)	δ $MoCl_2$
	372 l		ν_7 (B_1)	γ $MoCl_2$, γ MoO_2
	376 m		ν_3 (A_1)	δ MoO_2
402 F (cm^{-1})	401 m	405 m (cm^{-1})	ν_2 (A_1)	ν_s Mo-Cl
		445 m	ν_8 (B_2)	ν_{as} Mo-Cl
595 m, l				
675 m		670 m	$\nu_9+\nu_3$ (B_2)	
725 m 740 m		725 m	$\nu_3+\nu_4$ (A_1)	
	781 TF	795 TF	ν_1 (A_1)	ν_s Mo-O
830 TF	827 l	840 F	$\nu_8+\nu_2$ (B_2)	
	864 F	875 TF		ν Mo-O-Mo
916 m 930 m	910 m	912 m	ν_6 (B_1)	ν_{as} Mo-O
972 TF		970 m		
1 170 tf				
1 260 tf				
1 310 tf				
1 384 m				
1 485 f				
1 535 f				
1 587 TF		1 590 tf		
3 490 TF				
3 560 TF				

de SO_2Cl_2 : la loi de variation de la fréquence en sens inverse des masses atomiques est donc respectée. Aucune des combinaisons que nous avons envisagées n'appartient au mode A_2 inactif en infrarouge (colonne 4). La bande fine et intense à 875 cm ^{1} ne peut être considérée comme bande de combinaison. Barraclough l'attribue à des vibrations de valence O-Mo-O Mo-O des ponts oxygène entre plusieurs motifs.

Le spectre de WO_2Cl_2 comporte un important massif avec quelques épaulements dont le maximum, mal défini, est aux environs de 770 cm^{-1}. Nous n'avons tenté aucune attribution.

3. Composés du type MO_3, nHCl.

Le spectre de la chlorhydrine sulfurique a été étudié par Savoie et Giguere [30]. Nous avons enregistré le spectre de la chlorhydrine molybdique.

L'écriture MoO_3, 2 HCl ne peut traduire une structure réelle de la molécule isolée qui est très stable; parmi les types de structures que l'on peut envisager comme vraisemblables, le premier pourrait être calqué sur la structure de la chlorhydrine sulfurique [30] et la symétrie maximale serait C_{2v} (fig. 4 *a*).

Mais on peut encore considérer la chlorhydrine molybdique comme un trioxodichloromolybdate d'hydrogène; le spectre de vibration serait celui de l'anion (fig. 4 *b*) dont la symétrie maximale serait D_{3h}.

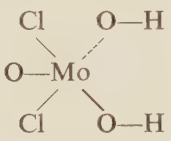


Fig. 4 *a*.

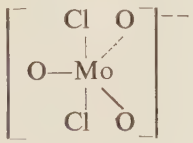
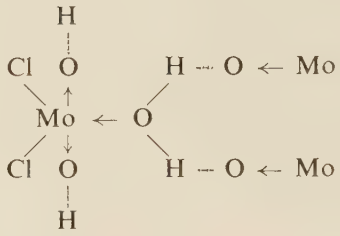


Fig. 4 *b*.

(Les deux schémas ci-dessus constituent des représentations spatiales et ne comportent, aucune hypothèse sur le caractère simple ou double des liaisons.)

Enfin, on peut considérer la chlorhydrine molybdique comme le monohydrate du dioxydichlorure; MoO_2Cl_2, H_2O. Toutefois, le mode de préparation et la stabilité du produit excluent la présence d'eau liée par ponts hydrogène uniquement et, encore plus certainement, la présence d'eau interstitielle. Considérer la chlorhydrine molybdique comme le monohydrate MoO_2Cl_2, H_2O reviendrait donc à supposer la présence de l'eau dans la sphère de coordination du molybdène avec existence éventuelle de

liaisons hydrogène qui contribueraient à la stabilité de l'ensemble. On pourrait envisager formellement un système de liaisons de ce type.



L'hypothèse d'un hydrate MoO_2Cl_2, H_2O est tout à fait cohérente avec la similitude des spectres du dioxydichlorure et de la chlorhydrine; les différences importantes résident dans la présence de trois bandes fortes supplémentaires respectivement à 1 587 cm^{-1}, 3 490 cm^{-1}, 3 560 cm^{-1} dans le spectre de la chlorhydrine molybdique.

Ces bandes, qui apparaissent également dans le spectre des échantillons de dioxydichlorure partiellement hydratés, proviennent certainement des molécules d'eau coordonnées; en effet, l'eau en phase liquide présente trois bandes d'absorption fondamentales; une bande de 3 450 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence symétrique ν_1; une bande à 1 640 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation d'angle ν_2; une bande à 3 580 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence antisymétrique ν_3.

En phase gazeuse, ces bandes sont déplacées respectivement à 3 657, 1 595 et 3 756 cm^{-1} par rupture des associations moléculaires [31].

L'eau de coordination possède trois autres modes de vibration, deux correspondant aux rotations gênées (« rocking et wagging ») et un correspondant à la vibration de liaison métal-oxygène. L'emplacement des bandes d'absorption qui leur sont attribuées dépend très fortement de l'énergie de la liaison de coordination et des liaisons hydrogène [32]; néanmoins, il est toujours situé au-dessous de 1 000 cm^{-1}, généralement entre 1 000 et 700 cm^{-1}.

Les deux bandes à 3 560 cm^{-1} et à 3 490 cm^{-1} du spectre de MoO_3, 2 HCl correspondent donc certainement aux vibrations de valence ν_1 et ν_3 de l'eau. Elles sont voisines des bandes de l'eau en phase liquide; on peut admettre qu'elles traduisent l'existence de liaisons hydrogène.

De même, la bande à 1 587 cm^{-1} correspond certainement à la bande ν_2 de l'eau. Cependant, sa position au-dessous de 1 600 cm^{-1}, est exceptionnelle dans un solide; elle provient peut-être d'une forte intensité de la liaison

de coordination Mo-O. Mais cette explication demande une justification et il serait nécessaire, pour vérifier l'attribution de cette bande, de chercher à préparer un composé deutérié MoO_3, 2 DCl et de comparer son spectre à celui de MoO_3, 2 HCl.

Les bandes correspondant aux trois autres modes de vibration de l'eau coordonnée ne peuvent être décelées puisque MoO_3, 2 HCl, comme MoO_2Cl_2, absorbe fortement entre 900 et 700 cm^{-1}. Notons cependant que la chlorhydrine présente une bande nettement marquée à 972 cm^{-1} qui pourrait provenir de la vibration de liaison métal-oxygène [33].

En conclusion, à cause de la similitude de son spectre et celui de MoO_2Cl_2 nous considérons la chlorhydrine molybdique comme l'hydrate MoO_2Cl_2, H_2O et, à cause de la stabilité de la molécule, nous admettons que l'eau est située dans la sphère de coordination du molybdène.

4. Oxychlorures d'uranium (VI).

Nous avons regroupé, dans ce paragraphe, ce qui se rapporte aux spectres des oxychlorures de l'uranium que nous avons utilisés comme produits de départ : UO_2Cl_2, UO_3HCl et UO_2Cl_2, H_2O. Avant d'entreprendre cette étude, il est utile de rappeler quelques résultats relatifs aux sels d'uranyle : il nous sera commode de nous y référer par la suite.

Les sels d'uranyle ont fait l'objet de nombreuses recherches spectrales visant à relier les caractéristiques des spectres de vibration à l'existence du cation uranyle UO_2^{++} et à sa structure.

L'ion, à l'état libre, peut avoir, soit une structure linéaire appartenant au groupe $D_{\infty}h$, soit une structure angulaire appartenant au groupe C_{2v}. Dans un cas comme dans l'autre, il correspond trois vibrations fondamentales : la vibration de valence symétrique ν_1, la vibration d'angle ν_2 et la vibration de valence antisymétrique ν_3.

Les fréquences correspondantes, pour le cation libre, sont : ν_1 : 860 cm^{-1}; ν_2 : 210 cm^{-1}; ν_3 : 930 cm^{-1} [34].

Pour l'ion, totalement isolé, la structure linéaire implique l'absence de la bande ν_1 dans le spectre d'absorption infrarouge. Par contre, cette vibration est active en infrarouge dans le cas d'une structure angulaire. Toutefois, la présence de la bande ν_1 n'est pas caractéristique de la non-linéarité du groupement UO_2. Elle peut tout aussi bien résulter de l'existence d'un champ cristallin ou d'un champ de coordinats de basse symétrie. Son emplacement dans le spectre ne renseigne pas non plus sur la structure du groupement; des études récentes d'auteurs russes [35] montrent que la dévia-

tion par rapport à la linéarité n'a que peu d'effets et, de ce fait, n'est pas décelable par spectrographie infrarouge.

En résumé, l'absence de la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence symétrique ν_1 permet d'affirmer la linéarité du groupement UO_2 mais ni sa présence, ni son emplacement ne permettent de conclure.

TABLEAU IX

UO_2Cl_2	UO_3, HCl	UO_2Cl_2, H_2O
405 m (cm^{-1})	400 F (cm^{-1})	
453 f	450 f	450 m
467 f		
672 tf		675 f
780 TF	780 TF	778 f
830 TF	834 TF	858 m
		883 m
905 f	925 F	920 F
950 TF	955 F	965 TF
960 TF		
1 600 f	1 605 m	1 600 F
3 440 f	3 480 m, l	3 440 F, l

Les spectres des halogénures d'uranyle ont déjà été enregistrés et étudiés par Prigent [36]. Cet auteur trouve, pour UO_2Cl_2, une bande forte à 905 cm^{-1} et deux bandes faibles à 948 et 1 025 cm^{-1}. Nos résultats sont absolument différents, sans doute à cause des différences importantes dans les procédés de préparation du produit.

Le spectre de UO_2Cl_2 que nous avons enregistré comporte, en plus d'un certain nombre de bandes peu marquées (tableau IX), trois bandes très fortes, bien définies, respectivement à 780, 830 et 960 cm^{-1}, déjà observées par Gueguin [37].

La bande à 960 cm^{-1} est attribuable à la vibration antisymétrique ν_3 et la bande à 830 cm^{-1} à la vibration symétrique ν_1. Quant à la bande à 780 cm^{-1}, il ne peut s'agir, dans ce domaine, de vibration de déformation d'angle, ni non plus, de vibration de valence U-Cl. Elle est due certainement à des vibrations de valence O-U-O-U de ponts oxygène reliant entre eux plusieurs motifs. Barraclough a attribué une bande, dans ce domaine, à des associations de ce type dans MoO_2Cl_2 [26].

Le spectre de UO_3, HCl présente une très grande analogie avec celui de UO_2Cl_2, traduisant une analogie de structure. Cela ne peut provenir que du remplacement, dans UO_2Cl_2, d'un atome de chlore par un groupement OH :

nous considérerons donc UO_3HCl comme un hydroxychlorure d'uranyle $UO_2(OH)Cl$. Le groupement hydroxyle n'y est certainement pas à l'état libre, c'est-à-dire sous forme d'anion OH^-, en effet il lui correspondrait une bande très fine et intense entre 3 500 et 3 700 cm ^{1} [38]. Or, le spectre de UO_3HCl présente un massif dont le maximum est à 3 480 cm^{-1} et qui correspond sans doute à la vibration de valence O-H observée dans les hydroxocomplexes [39]. Ces complexes sont caractérisés également par la présence d'une bande entre 900 et 1 000 cm^{-1} due à la vibration d'angle M-O-H [39] à laquelle pourrait correspondre la bande à 925 cm^{-1} de UO_3HCl. Il nous paraît donc logique d'admettre que la liaison U-O-H est covalente et, par analogie, que c'est aussi le cas des liaisons U-Cl dans UO_2Cl_2.

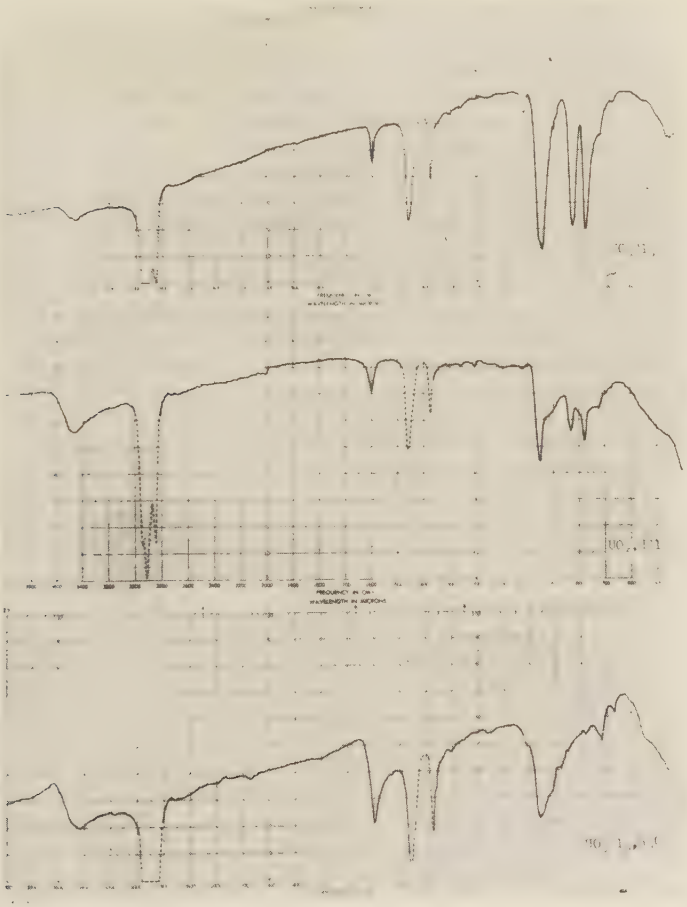


Fig. 5.

Le spectre de UO_2Cl_2, H_2O est totalement différent des deux précédents (fig. 5). Il comporte principalement un massif dont le maximum d'absorption est à 965 cm ^{1}. Cette bande correspond à la vibration de valence antisymétrique ν_3. La bande ν_1 est peut-être représentée par un épaulement à 858 cm^{-1} peu marqué dans le massif précédent.

A cause de ces différences, il semble donc que UO_2Cl_2, H_2O ne doive pas être considéré comme dérivant directement du chlorure d'uranyle. Des trois oxychlorures étudiés, il est le seul luminescent. Or, les sels d'uranyle sont également luminescents en solution aqueuse où l'existence du cation UO_2^{++} est admise. On peut donc penser que ce cation existe dans le composé UO_2Cl_2, H_2O; il aurait une structure linéaire traduite par l'absence de la bande ν_1 dans le spectre. Tenant compte d'autre part que les sels d'uranyle complexés, et en particulier les sels d'uranyle hydratés, sont luminescents au même titre que leurs solutions aqueuses, nous pouvons admettre que, dans UO_2Cl_2, H_2O, la molécule d'eau est de coordination, en accord avec la présence d'une bande forte à 1 600 cm^{-1} et d'un massif fort à 3 440 cm^{-1} et, également, avec la stabilité thermique de la molécule; la formule $[UO_2, H_2O]Cl_2$ traduirait correctement notre hypothèse. On pourrait également considérer UO_2Cl_2, H_2O comme un chloro-uranate d'hydrogène, $H_2UO_3Cl_2$ mais les modalités de son action sur la pyridine nous ont conduit à rejeter cette hypothèse. En effet, il est soluble dans la pyridine à la température ordinaire et, de la solution, il précipite lentement du chloro-uranate de pyridinium, $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$; il est logique de penser que la réaction d'un acide chloro-uranique, en phase homogène, en présence d'un grand excès de pyridine, devrait être rapide.

II. SPECTRE DES COMPOSÉS D'ADDITION

Dans la première partie de ce rapport, nous avons observé que le spectre infrarouge de la pyridine se retrouve avec des modifications relativement faibles dans le spectre des composés d'addition : pour cette raison, il est facile à identifier.

Le spectre des substances inorganiques, par contre, est profondément modifié et on ne peut établir qu'une correspondance approximative entre les bandes d'absorption des produits d'origine et celles de leurs composés de coordination.

Les bandes susceptibles de correspondre à des vibrations de valence M-O ou de déformation d'angle O-M-O, dans les composés d'addition pyridine-

trioxydes, sont généralement plus fines que celles des trioxydes purs mais conservent, néanmoins, une largeur de l'ordre de 20 cm $^{-1}$ et il est facile de les distinguer des bandes très fines, propres au noyau pyridinique.

Nous avons répertorié ces bandes dans le tableau ci-dessous, où nous avons rappelé les fréquences d'absorption des trioxydes purs.

	cm^{-1}				
SO_3	532	652	1 069	1 330	
SO_3, C_5H_5N	593-600	687	1 080	1 280-1 308	
CrO_3	490	723	890	980	
CrO_3, 2 C_5H_5N	530	746	885-900	940	
CrO_3, C_5H_5N	530	730	872-901	940	
MoO_3	428	562	614	825-856	993
MoO_3, C_5H_5N	630-648		730		950
UO_3	420	500	770	903	
UO_3, C_5H_5N	468	525		925	

On peut constater que la mise en jeu de liaisons de coordination pyridine-trioxyde, entraîne une modification profonde du spectre d'absorption. L'accroissement de la densité électronique sur l'atome central modifie donc très fortement la force des liaisons M-O, alors qu'elle affecte peu les liaisons du cycle pyridinique.

Dans le cas particulier du trioxyde de soufre et de son composé d'addition, il apparaît une correspondance pratiquement directe entre leurs bandes d'absorption respectives. A la vibration de valence totalement symétrique à 1 069 cm $^{-1}$ de SO_3, inactive en infrarouge, correspond une bande forte à 1 080 cm^{-1} dans le spectre de SC_3, C_5H_5N. La vibration est rendue active, le groupe de symétrie du complexe étant inférieur à D_{3h}.

D'autre part, les bandes correspondant aux vibrations doublement dégénérées ν_3 et ν_4, respectivement à 1 390 et 532 cm $^{-1}$ dans le trioxyde ont deux composantes dans le composé d'addition ce qui est en accord avec un abaissement de la symétrie.

D'une manière générale, la différence entre le spectre des trioxydes et celui de leurs composés d'addition est telle qu'il nous est impossible d'affirmer que les correspondances que nous avons fait apparaître dans le tableau ci-avant sont rigoureuses. On ne peut donc pas envisager le signe des déplacements des bandes, ni, *a fortiori*, en tirer une loi quelconque.

Dans l'ensemble des spectres, il reste un certain nombre de bandes non indexées. Parmi les plus intenses, on relève :

— une bande à 790 cm^{-1} dans le spectre de CrO_3, 2 C_5H_5N et à 795 cm^{-1} dans celui de CrO_3, C_5H_5N; ces bandes sont larges et, par analogie avec les attributions de Barraclough [26], on peut penser qu'elles sont imputables à l'existence de liaisons Cr-O-Cr entre plusieurs motifs formulaires;

— une bande à 560 cm^{-1} dans le spectre de SO_3, C_5H_5N et deux bandes à 550 et 580 cm^{-1} dans celui de UO_3, C_5H_5N. L'attribution de ces bandes fines est plus délicate. Leur forte intensité ne permet pas de les considérer comme des bandes de combinaison. On peut penser qu'il s'agit de bandes correspondant à la vibration de valence M-N entre l'atome central et l'atome d'azote du cycle. La plupart des auteurs situent cette bande à des fréquences nettement inférieures [40], mais, la stabilité thermique de ces composés est très grande : on peut penser que la constante de force de la liaison est élevée et que, par conséquent, la fréquence de la vibration doit être plus grande que dans les composés de coordination classiques.

Les composés d'addition du trioxyde de chrome sont peu stables et, dans le domaine des fréquences supérieures à 400 cm^{-1}, il n'apparaît aucune bande susceptible d'être attribuée à la vibration de valence Cr-N.

Par contre, la stabilité thermique de MoO_3, C_5H_5N est comparable à celle de UO_3, C_5H_5N. *A priori*, on peut chercher la bande de valence Mo-N dans la même partie du spectre. Nous pensons qu'elle correspond à la composante la plus fine à 630 cm^{-1} du massif à 630-648 cm^{-1}. L'autre composante étant attribuable à des vibrations de MoO_3.

Pour les composés MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N et UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N, nous avons établi le même tableau de correspondance que pour les composés précédents.

	cm^{-1}						
MoO_2Cl_2.....	405	445	670	795	840	875	970
MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N.		556		745	890	905	940
UO_2Cl_2		780		830			950-960
UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N ..		765					927

Le spectre de UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N comprend une bande très forte à 927 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence antisymétrique du groupement uranyle et une bande moyenne à 765 cm^{-1} correspondant à la bande à 780 cm^{-1} de UO_2Cl_2 que nous avons attribuée à des associations U-O-U entre plusieurs groupements. Le spectre ne présente aucune bande, même faible, entre 800 et 850 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence symétrique.

Le groupement uranyle y est donc certainement linéaire. Des mesures conductimétriques nous avaient amené à envisager une structure ionique. Dans cette hypothèse, le cation uranyle, linéaire, serait complexé par quatre molécules de pyridine probablement situées dans un plan perpendiculaire à l'axe O-U-O (remarquons que ce composé de coordination est luminescent au même titre que UO_2Cl_2, H_2O).

Le spectre de UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N présente, en outre, deux bandes moyennes à 473 et 495 cm^{-1} qui sont peut-être dues à des vibrations de liaison U-N.

Dans la série des produits d'hydrolyse ménagée des composés MO_2Cl_2, nC_5H_5N, nous avons indexé les bandes d'absorption du chlorochromate de pyridinium $C_5H_5NHCrO_3Cl$. On retrouve assez bien les bandes propres à l'anion CrO_3Cl^- observées par Th. Dupuis.

Pour le chloromolybdate $(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$ et le chloro-uranate $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$, afin de pouvoir indexer les bandes de vibration et définir, le cas échéant, le spectre des anions, il est nécessaire d'étudier également les spectres des sels des métaux alcalins. Un travail préparatif préliminaire est nécessaire en vue de l'obtention de trioxodichloromolybdates inconnus jusqu'à présent : il fait l'objet d'une étude en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur les produits solides, en suspension dans du Nujol ou dans du fluorolube à l'aide d'un spectrographe Beckman IR-9, appareil à prisme et à réseaux qui explore les domaines compris entre 4 000 et 400 cm^{-1}.

MoO_3, C_5H_5N est préparé en ampoules scellées à partir du trioxyde et de la pyridine à 170° C.

UO_3, C_5H_5N s'obtient d'une façon analogue mais à 220° C. A cette température, il se produit en plus de la réaction d'addition, des réactions d'oxydoréduction avec formation d'oxyde U_3O_8. En conséquence, il est impossible d'isoler un produit pur.

CrO_2Cl_2, C_5H_5N et CrO_2Cl_2, 2 C_5H_5N s'obtiennent par action de la base sur l'oxychlorure en solution dans du tétrachlorure de carbone à — 15° C.

MoO_2Cl_2, 2 C_5H_5N et UO_2Cl_2, 4 C_5H_5N sont préparés par action des oxychlorures purs sur la base refroidie à zéro degré centigrade.

$(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$ et $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$ se forment par hydrolyse des composés d'addition des oxychlorures. L'hydrolyse est réalisée sur les

phases solides séjournant à l'air atmosphérique et en éliminant la pyridine libérée dans le cas du composé de l'uranium.

$(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$, 2 C_5H_5N s'obtient par action de la chlorhydrine molybdique MoO_3, 2 HCl (ou MoO_2Cl_2, H_2O) sur la pyridine refroidie par de la glace.

$U_2O_5Cl_2$, 3 C_5H_5N s'obtient par action de la pyridine liquide sur le chloro-uranate $(C_5H_5NH)HUO_3Cl_2$.

Dans tous les cas, tant au cours des synthèses qu'au cours des opérations d'enregistrement des spectres, nous avons pris les précautions les plus rigoureuses pour éviter les hydrolyses accidentelles des produits : les détails opératoires ont été exposés dans nos précédentes publications [4].

CONCLUSION

Dans un premier temps, portant notre attention sur le spectre de la pyridine et les modifications qu'il subit dans les composés, nous avons pu distinguer les composés de coordination, des sels de pyridinium. Dans les composés de coordination, nous avons pu mettre en évidence la liaison σ entre l'atome du cycle et l'élément accepteur de la molécule associée et rejeter l'éventualité d'une liaison due aux électrons π délocalisés du cycle.

De même, nous avons pu prouver l'existence, dans un même composé, de plusieurs molécules de pyridine différemment liées, par exemple dans le composé d'addition de la chlorhydrine molybdique; MoO_3, 2 HCl, 4 C_5H_5N doit être considéré comme le trioxodichloromolybdate de pyridinium à deux molécules de pyridine : $(C_5H_5NH)_2MoO_3Cl_2$, 2 C_5H_5N.

Dans une deuxième partie, à propos de l'étude du spectre directement attribuable à la partie inorganique des composés, nous avons pu proposer quelques hypothèses intéressantes, sur la structure des oxychlorures en particulier.

Par exemple, nous avons été amené à considérer la chlorhydrine molybdique MoO_3 2 HCl comme le monohydrate MoO_2Cl_2, H_2O.

Également, nous avons considéré le chlorure d'uranyle UO_2Cl_2 ainsi que UO_3HCl comme étant essentiellement convalents. Par contre, nos résultats nous ont amené à envisager, dans le monohydrate UO_2Cl_2, H_2O, la présence du cation uranyle monohydraté, présence qu'on peut traduire par la formule $[UO_2, H_2O]Cl_2$.

Nous nous proposons de compléter ces résultats et de vérifier certaines

hypothèses en poursuivant notre travail dans plusieurs directions :

— essais de préparation de monocristaux en vue d'élucider, par radiocristallographie, la structure des produits préparés,

— comparaison systématique, par calorimétrie différentielle, des enthalpies de formation des dérivés appartenant à une même famille.

ANNEXE

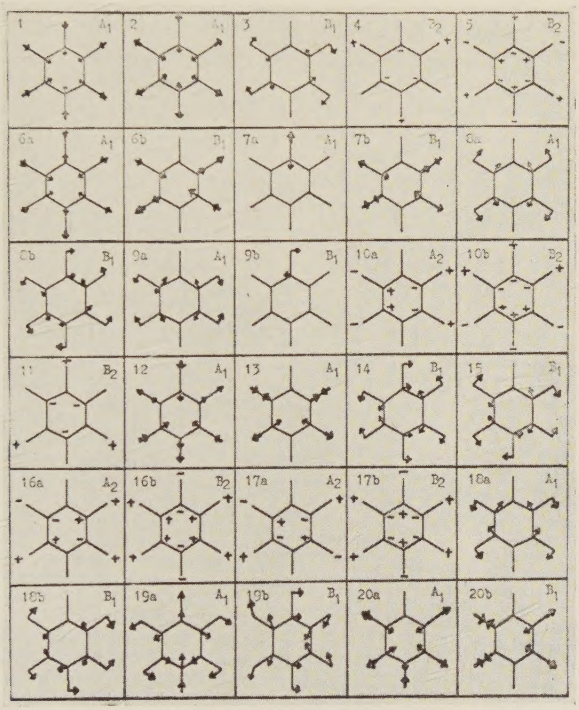


Schéma approximatif des vibrations normales de la pyridine.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Baumgarten, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 1166 et *Ber.*, t. 60, 1927, p. 1174.

[2] H. H. Sisler, J. D. Bush et O. E. Accountius, *J. amer. chem. Soc.*, t. 70, 1940, p. 3827.

[3] M. Gueguin et J. Prigent, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 465.

[4] J. Bernard et M. Camelot, *C. R. Acad. Sci.*, t. 258, 1964, p. 5881 ; J. Bernard et M. Camelot, *C. R. Acad. Sci.*, t. 263, 1966, p. 1068 et M. Camelot, *C. R. Acad. Sci.*, t. 265, 1967, p. 812.
[5] N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaiffe et D. W. A. Sharp, *J. inorg. nucl. Chem.*, t. 18, 1961, p. 79.
[6] S. Herzog, *Z. Chem.*, t. 4, 1964, p. 150.
[7] F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, 2e édition, Interscience, New York, 1966, p. 771.
[8] E. B. Wilson, Jr., *Phys. Rev.*, t. 45, 1934, p. 706.
[9] J. Turkevich et P. C. Stenvenson, *J. Chem. Phys.*, t. 11, 1943, p. 328.
[10] C. H. Kline et J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, t. 12, 1944, p. 300.
[11] J. P. McCullough, D. R. Douslin, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, T. C. Kincheloet et C. Waddington, Communication privée, résultats publiés par [12].
[12] J. K. Wilmshurst et H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, t. 35, 1957, p. 1183.
[13] D. A. Long, F. S. Murfin et E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, t. 59, part 1, p. 12.
[14] D. B. Cunliffe-Jones, *Spectrochim. Acta*, t. 21, 1965, p. 747.
[15] L. Corrsin, B. J. Fax et R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, t. 85, 1953, p. 3072.
[16] J. Loisel, *C. R. Acad. Sci.*, t. 264, 1967, p. 53.
[17] A. Fratiello et J.-P. Luongo, *J. amer. chem. Soc.*, t. 85, 1963, p. 3072.
[18] A. N. Sidorov, *Opt. i. Spektr.*, t. 8, 1960, p. 51.
[19] P. Chiorboli, *Annali Chim.*, t. 47, 1957, p. 443.
[20] P. Pichat, Thèse, Lyon, 1966, p. 8.
[21] F. Herbelin, J. D. Herbelin, J.-P. Mathieu et H. Poulet, *Spectrochim. Acta*, t. 22. 1966, p. 1515.
[22] D. Cook, *Can. J. Chem.*, t. 39, 1961, p. 2009.
[23] V. N. Filimonov et D. S. Bystrov, *Opt. i. Spektr.*, t. 12, 1962, p. 66.
[24] R. W. Lovejoy, J. H. Colwell, D. F. Eggers et G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, t. 36, 1962, p. 612.
[25] Th. Dupuis, *C. R. Acad. Sci.*, t. 246, 1958, p. 3332.
[26] C. G. Barraclough et J. Stals, *Australian J. Chem.*, t. 19, 1966, p. 741.
[27] D. E. Martz et R. T. Lagemann, *J. chem. chys.*, t. 22, 1954, p. 1193.
[28] E. R. Hunt et M. K. Wilson, *Spectrochim. Acta*, t. 16, 1960, p. 570.
[29] F. A. Miller, G. L. Carlson et W. B. White, *Spectrochim. Acta*, t. 9, 1959, p. 709.
[30] R. Savoie et P. A. Giguere, *Can. J. Chem.*, t. 42, 1964, p. 277.
[31] M. Hass et C. G. Sutherland, *Proc. Roy. Soc.*, t. A 236, 1956, p. 427.
[32] G. Sartori et C. Furlani, *Z. phys. Chem.*, t. 15, 1958, p. 336.
[33] J. Fujita, K. Nakamoto et M. Kobayashi, *J. am. chem. Soc.*, t. 78, 1956, p. 3963.
[34] S. P. McGlynn et J. K. Smith, *J. mol. Spect.*, t. 6, 1961, p. 164.
[35] Yu. Ya. Kharitonov et N. A. Kryazeva, *Zh. neorg. Khim.*, t. 11, 1966, p. 2700.
[36] J. Prigent, *C. R. Acad. Sci.*, t. 247, 1958, p. 1737.
[37] M. Gueguin, Thèses, Rennes, 1966.
[38] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination Compounds*, J. Wiley, New York, 1963, p. 73.
[39] D. Scargill, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4440.
[40] J. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis et A. S. Wilson, *Spectrochim. Acta*, t. 23 A, 1967, p. 1121.

(Manuscrit reçu le 2 avril 1969).